

环保型抗湿滑橡胶软化剂TY-18 在乘用车轮胎胎冠胶中的应用

郝 洪

(山东天源化工有限公司, 山东 临邑 251513)

摘要: 介绍抗湿滑橡胶软化剂TY-18在乘用车轮胎胎冠胶中的应用。结果表明: 与环保型芳烃油(TDAE)胶料和环保型环烷油(NAP)胶料相比, 抗湿滑橡胶软化剂TY-18胶料的玻璃化温度较低, 0℃时的 $\tan\delta$ 值较大, 60℃时的 $\tan\delta$ 值较小, 抗湿滑橡胶软化剂TY-18胶料具有良好的抗湿滑性能、较低的滚动阻力及优良的耐磨性能, 老化前后的其它物理性能与TDAE和环保型NAP胶料基本相同; 抗湿滑橡胶软化剂TY-18的价格和密度较低, 倾点和粘度远远小于TDAE, 用其生产的胶料密度较小, 可有效降低轮胎制造成本, 大幅降低输送设备的能源消耗; 抗湿滑橡胶软化剂TY-18兼具TDAE与NAP的性能优势, 可以替代TDAE和NAP用于胎冠胶。

关键词: 软化剂; 环保型芳烃油; 环保型环烷油; 抗湿滑性能; 滚动阻力; 乘用车轮胎; 胎冠胶

在橡胶加工过程中软化剂的用量仅次于生胶和炭黑。加入软化剂不仅能提高胶料的塑性, 降低胶料粘度、混炼温度和混炼能耗, 改善其他配合剂的分散和混合, 对压延和挤出胶料起润滑作用, 还可以降低硫化胶的硬度, 提高硫化胶的拉伸强度、拉伸伸长率和耐寒性能等。

石油系橡胶软化剂是石油炼制过程中的副产品, 具有软化效果好、来源丰富、成本低廉的特点, 在天然橡胶和通用合成橡胶中都可应用。目前在橡胶加工过程中使用的软化剂几乎都是石油系橡胶软化剂。石油系橡胶软化剂主要有芳烃油(DAE)、环烷烃油(NAP)和烷烃油等。在轮胎生产中主要使用的是芳烃含量相对较高的DAE和环保型芳烃油(TDAE, 即溶剂精制DAE)及环烷烃含量相对较高的NAP和环保型NAP(溶剂精制NAP)。欧盟指令2005/69/EC中规定: 直接投入市场的添加油或用于制造轮胎的添加油的苯并芘(BaP)含量应低于 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 同时8种多环芳烃(PAHs)总含量应低于 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 按照英国石油学会标准IP 346: 1998《未使用的基础

油和不含沥青成分油品的稠环芳烃含量——二甲基亚砷折光指数法》测试稠环芳烃(PCA)含量不大于3%; 不符合要求的油品不得投放市场和用于轮胎或轮胎部件的生产。该指令颁布后, TDAE和环保型NAP成为橡胶软化剂的主要研制方向。大量试验数据表明, TDAE胶料的加工性能和抗湿滑性能优于环保型NAP胶料, 而环保型NAP胶料的滚动阻力、玻璃化温度(T_g)低于TDAE胶料, 这2种油均有不足。为提供更优质的软化剂, 我公司成功研制出抗湿滑橡胶软化剂TY-18。该产品是由环保型NAP、环保型多环烯烃类混合物与特定催化剂在一定的时间、温度和压力下反应制得的。

本工作探讨环保型抗湿滑橡胶软化剂TY-18在乘用车轮胎胎冠胶中的应用, 并与TDAE和环保型NAP进行对比。

1 实验

1.1 原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号5025-2, 进口产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石化燕

山石油化工股份有限公司产品；高分散性白炭黑1165MP，青岛罗地亚白炭黑有限公司产品；硅烷偶联剂，南京品宁偶联剂有限公司产品；环保型抗湿滑橡胶软化剂TY-18，山东天源化工有限公司产品；环保型NAP，中海沥青股份有限公司产品；TDAE，牌号Viavatec500，德国汉圣化工集团产品；其它配合剂均为轮胎常用原材料。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方			
组 分	1#配方	2#配方	3#配方
SSBR5025-2	96	96	96
BR9000	30	30	30
抗湿滑软化剂TY-18	10	0	0
环保型NAP	0	10	0
TDAE	0	0	10
高分散性白炭黑1165MP	80	80	80
硅烷偶联剂	6.4	6.4	6.4
氧化锌	3	3	3
硬脂酸	2	2	2
防老剂4020	1.5	1.5	1.5
微晶蜡	1	1	1
促进剂TMTD	0.2	0.2	0.2
促进剂CZ	1.5	1.5	1.5
促进剂DPG	2	2	2
普通硫黄	1.5	1.5	1.5
总计	235.1	235.1	235.1

1.3 主要设备与仪器

X(K)-160型开炼机，无锡橡胶机械厂产品；1.7 L本伯里密炼机，日本神户制钢公司产品；AI-8000S型电子拉力机，中国台湾高铁科技股份有限公司产品；老化试验箱，上海实验仪器有限公司产品；MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度计，美国阿尔法科技有限公司产品；AB1500型阿克隆磨耗机，上海化工机械四厂产品；SDTA861e型DMA动态粘弹试验机，瑞士梅特勒托利多公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼分2段进行。一段混炼在1.7 L本伯里密炼机中进行，加料顺序为：生胶→氧化锌→硬脂

酸→微晶蜡→防老剂→白炭黑、硅烷偶联剂→软化剂→下片，停放4 h；二段混炼在开炼机上进行，加料顺序为：一段混炼胶→促进剂→硫黄→薄通→下片，停放。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 环保软化剂（油）的理化性质

环保软化剂（油）的理化性质如表2所示。

表2 环保软化剂（油）的理化性质			
项 目	抗湿滑软化剂TY-18	环保型NAP	TDAE
密度（15℃）/（g·cm ⁻³ ）	0.901	0.934	0.950
运动粘度（100℃）/（mm ² ·s ⁻¹ ）	9.96	19.25	20.60
折光率（20℃）	1.492	1.514	1.526
苯胺点/℃	96.0	82.4	71.0
粘重常数（VGC）	0.836	0.877	0.902
闪点（开口）/℃	193	212	235
倾点/℃	-9	-8	28
碳型分析			
C _A （芳烃含量）/%	4.6	12.6	24.6
C _N （环烷烃含量）/%	40.6	48.7	38.4
C _P （石蜡烃含量）/%	54.8	38.7	37.0
PCA含量/%	1.8	1.6	2.3
PAHs含量/（mg·kg ⁻¹ ）	2.1	1.2	4.3

从表2可以看出：密度从大到小依次为TDAE，环保型NAP，环保型抗湿滑软化剂TY-18，即体积成本从低到高依次为环保型抗湿滑软化剂TY-18，环保型NAP，TDAE；环保型抗湿滑软化剂TY-18的运动粘度最小，使橡胶大分子链更易于滑动，增大胶料的柔软性和流动性，有利于降低胶料粘度；苯胺点从高到低依次为环保型抗湿滑软化剂TY-18，环保型NAP，TDAE，符合油品的常规性能；碳型分析中C_A值从高到低依次为TDAE，环保型NAP，环保型抗湿滑软化剂TY-18；TDAE的芳烃含量较大，直链烷烃和异构烷烃含量较小；环保型抗湿滑软化剂TY-18的芳烃含量最小，结合运动

粘度、折光率及倾点等参数综合分析, 环保型抗湿滑软化剂TY-18的 C_p 值高是含有大量的异构烷烃和部分混合环状烯类烃所致, 环保型抗湿滑软化剂TY-18与橡胶的相容性与TDAE相当, 优于环保型NAP; 3种软化剂的PCA含量均小于3%, PAHs含量小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 满足欧盟环保指令要求。

2.2 硫化特性

胶料的硫化特性如表3所示。

表3 胶料硫化特性

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	53	55	58
门尼焦烧时间(127 °C)			
t_2/min	13.13	13.20	13.60
t_{35}/min	15.02	15.10	14.86
硫化仪数据(160 °C)			
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	4.20	4.22	4.90
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	25.44	25.60	26.34
t_{10}/min	0.24	0.22	0.21
t_{90}/min	11.86	11.78	11.90

从表3可以看出: 胶料门尼粘度从大到小依次为3[#]配方胶料, 2[#]配方胶料, 1[#]配方胶料; 1[#]配方胶料的软化效果最佳, 配合剂更易于混入, 便于胶料压延和压出; 3个配方胶料的 M_H 、门尼焦烧时间、 t_{10} 和 t_{90} 相差不大; M_L 大小与门尼粘度相对应。

2.3 物理性能

胶料物理性能如表4所示。

从表4可以看出: 1[#]配方胶料的密度最小, 体积成本相对最低; 1[#]配方胶料的300%定伸应力略小于2[#]配方胶料和3[#]配方胶料, 拉断伸长率略大于2[#]配方胶料和3[#]配方胶料, 说明抗湿滑软化剂TY-18与橡胶的相容性及软化效果较好; 1[#]配方胶料的阿克隆磨耗量略小于2[#]配方胶料和3[#]配方胶料, 这是由于抗湿滑软化剂TY-18与橡胶良好的相容性有助于胶料耐磨性能提高; 0 °C时的 $\tan\delta$ 值从大到小依次为1[#]配方胶料, 3[#]配方胶料, 2[#]配方胶料, 即1[#]配方胶料和3[#]配方胶料的抗湿滑性能较好, 2[#]配方胶料的抗湿滑性能较差; 1[#]配方胶料和

表4 胶料物理性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
邵尔A型硬度/度	74	74	76
100%定伸应力/MPa	2.2	2.3	2.5
300%定伸应力/MPa	8.9	9.1	9.5
拉伸强度/MPa	19.5	19.0	19.0
拉断伸长率/%	533	503	489
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	40	39	40
回弹值/%	34	33	33
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.258	0.276	0.290
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.184	1.190	1.192
$\tan\delta^{1)}$			
0 °C	0.260	0.200	0.250
60 °C	0.110	0.100	0.110
100 °C × 24 h老化后			
邵尔A型硬度/度	77	78	79
100%定伸应力/MPa	2.6	2.7	2.9
300%定伸应力/MPa	12.5	12.9	13.3
拉伸强度/MPa	16.7	16.5	16.4
拉断伸长率/%	381	379	376
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	41	41	40

注: 1) 试验条件为温度-20~80 °C, 作用力5 N, 振幅3 μm , 频率10 Hz。

3[#]配方胶料60 °C时的 $\tan\delta$ 值相同, 均大于2[#]配方胶料, 即1[#]配方胶料和3[#]配方胶料的滚动阻力大于2[#]配方胶料; 3个配方胶料老化前后的其他性能基本相同。

3 抗湿滑软化剂TY-18在乘用车轮胎胎冠胶中的应用

抗湿滑软化剂TY-18在国内外知名轮胎企业乘用车轮胎胎冠胶中的实际应用试验结果如下。除软化剂品种不同外, 国产轮胎胎冠胶配方其余组分相同。

3.1 硫化特性

乘用车轮胎胎冠胶的硫化特性如表5所示。

从表5可以看出, 添加抗湿滑软化剂TY-18的

表5 乘用车轮胎胎冠胶的硫化特性

项 目	国产轮胎			国外轮胎		
	抗湿滑软化剂 TY-18	环保型NAP	TDAE	抗湿滑软化剂 TY-18	环保型NAP	TDAE
门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	44	45	45	54	55	55
门尼焦烧时间 (125 °C)						
t_5/min	35.80	36.14	36.25	19.18	20.03	22.28
t_{35}/min	39.83	41.07	40.50			
硫化仪数据 (165 °C)						
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.73	1.76	1.72			
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	11.33	11.47	11.52			
t_{10}/min	2.90	2.92	2.94			
t_{90}/min	7.96	8.06	7.74			

胶料门尼粘度最低, 软化效果最佳, 更有利于胶料压延、挤出; 3种胶料的 t_{90} 相当; 添加TDAE的胶料门尼焦烧时间 t_5 较长, 添加抗湿滑软化剂TY-18的胶料 t_5 稍短, 这可以通过调整硫化体系加以解决。

可以看出, 试验配方胶料硫化特性试验结果与实际应用胶料硫化特性试验结果吻合。

3.2 物理性能

乘用车轮胎胎冠胶物理性能如表6所示。

从表6可以看出: 抗湿滑软化剂TY-18胶料老化前后的密度最小, 体积成本相对较低; 老化前后的阿克隆磨耗量从大到小依次为TDAE胶料, 环保型NAP胶料, 抗湿滑软化剂TY-18胶料, 抗湿滑软化剂TY-18与橡胶良好的相容性有助于提高胶料的耐磨性能; 抗湿滑软化剂TY-18胶料老化前后的压缩永久变形最小, 说明抗湿滑软化剂TY-18与橡胶具有良好的相容性和内润滑性, 生热和滚动阻力更低; 抗湿滑软化剂TY-18胶料0 °C时的 $\tan\delta$ 值和TDAE胶料0 °C时的 $\tan\delta$ 值较大, 环保型NAP胶料0 °C时的 $\tan\delta$ 值较小, 说明抗湿滑软化剂TY-18胶料和TDAE胶料的抗湿滑性能较好; 环保型NAP胶料和抗湿滑软化剂TY-18胶料60 °C时的 $\tan\delta$ 值较小, 滚动阻力小于TDAE胶料, 环保型NAP胶料和TDAE胶料的动态力学性能试验结果符合一般规律; 抗湿滑软化剂TY-18胶料的 T_g 最低, 对降低橡胶分子间相互作用力、增加橡胶大分子的运动能力效果更好, T_g 降低可有效改善橡胶的耐寒性能

和耐磨性能, 特别是在寒冷地区的冰雪路面上具有更好的耐磨性能和抗滑性能; 老化前后的其他性能基本相当。

可以看出, 试验配方胶料物理性能试验结果与实际应用胶料物理性能试验结果吻合。

4 结论

(1) 与TDAE胶料和环保型NAP胶料相比, 抗湿滑橡胶软化剂TY-18胶料的门尼粘度低, 软化效果好, 有利于胶料压延、挤出。

(2) 与TDAE胶料和环保型NAP胶料相比, 抗湿滑橡胶软化剂TY-18胶料的 T_g 较低, 0 °C时的 $\tan\delta$ 值较大, 60 °C时的 $\tan\delta$ 值较小。抗湿滑橡胶软化剂TY-18胶料具有良好的抗湿滑性能, 较低的滚动阻力及优良的耐磨性能, 特别是在冰雪路面上的良好抗滑性能十分有利于轮胎出口到北欧及寒冷地区。

(3) 抗湿滑橡胶软化剂TY-18胶料老化前后的其它性能与TDAE胶料和环保型NAP胶料相当。

(4) 抗湿滑橡胶软化剂TY-18的价格和密度均低于TDAE, 用其生产的胶料密度减小, 可有效降低轮胎制造成本。

(5) 抗湿滑橡胶软化剂TY-18的倾点和粘度远小于TDAE油, 可大幅降低输送时用于设备、管道加热保温的能源费用, 有助于降低使用TDAE和环保型NAP带来的仓储、生产管理费用及其他

表6 乘用车胎冠胶物理性能

项 目	国产轮胎			国外轮胎		
	抗湿滑软化剂 TY-18	环保型NAP	TDAE	抗湿滑软化剂 TY-18	环保型NAP	TDAE
邵尔A型硬度/度	55	55	56	66	66	67
100%定伸应力/MPa	2.1	2.0	2.1			
300%定伸应力/MPa	11.9	11.8	12.2	13.3	13.1	13.5
拉伸强度/MPa	19.1	19.0	19.1	20.5	20.1	20.4
拉断伸长率/%	451	438	433	446	429	408
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	54	49	53			
回弹值/%	37	37	37	22	22	22
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.128	1.136	1.135			
DIN磨耗量(质量)/g	0.104	0.107	0.102			
DIN磨耗量(体积)/ cm^3	0.092	0.094	0.090			
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.111	0.118	0.115			
压缩生热/ $^{\circ}\text{C}$	43.2	43.6	44.2			
压缩永久变形/%	6.8	7.2	7.7			
$T_g/^{\circ}\text{C}$				-30.4	-28.4	-29.6
$\tan\delta$						
0 $^{\circ}\text{C}$				0.176	0.172	0.176
60 $^{\circ}\text{C}$	0.276	0.276	0.278	0.126	0.127	0.130
1万次伸张疲劳后						
100%定伸应力/MPa	2.2	2.2	2.3			
300%定伸应力/MPa	12.5	12.4	12.6			
拉伸强度/MPa	19.4	19.0	19.0			
拉断伸长率/%	406	408	410			
100 $^{\circ}\text{C} \times 72 \text{ h}$ 老化后						
邵尔A型硬度/度	64	64	64			
100%定伸应力/MPa	4.7	4.6	4.7			
拉伸强度/MPa	15.2	17.4	15.5			
拉断伸长率/%	265	267	264			
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	58	50	46			
回弹值/%	40	40	40			
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.128	1.136	1.135			
DIN磨耗量(质量)/g	0.124	0.133	0.135			
DIN磨耗量(体积)/ cm^3	0.110	0.117	0.119			
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.162	0.169	0.169			
压缩生热/ $^{\circ}\text{C}$	36.7	37.8	36.9			
压缩永久变形/%	4.0	4.6	4.0			
1万次伸张疲劳后						
100%定伸应力/MPa	4.8	4.6	5.2			
拉伸强度/MPa	17.9	16.8	17.3			
拉断伸长率/%	256	257	246			

损失。

(6) 抗湿滑橡胶软化剂TY-18兼具TDAE与

环保型NAP的性能优势,可以替代TDAE和环保型NAP用于胎冠胶。

Application of Environmentally Friendly Anti-slip Rubber Softener TY-18 in the Tire Crown Compound of Passenger Car Tire

Hao Hong

(Shandong Tianyuan Chemical Co., Ltd., Linyi 251513, China)

Abstract: The application of anti-slip rubber softener TY-18 in the tire crown of the passenger car tire was investigated. Compared with the compounds with environmentally friendly aromatic oil (TDAE) and environmentally friendly naphthenic oil (NAP), the compound with TY-18 possessed lower glass transition temperature, higher $\tan\delta$ value at 0 °C and lower $\tan\delta$ value at 60 °C. The vulcanizates with TY-18 had excellent wet skid resistance, low rolling resistance, and excellent wear resistance. The physical properties of the vulcanizates before and after aging were similar to the vulcanizates with TDAE and NAP. The cost and density of TY-18 were low, and the pour point and viscosity were much lower than TDAE. Therefore, by using TY-18, the density of the compound and the cost of tire could be reduced, and the energy consumption for transportation was significantly reduced.

Keywords: softener; environmentally friendly aromatic oil; environmentally friendly naphthenic oil; wet skid resistance; rolling resistance; passenger car tire; tire crown compound



卡博特推出轮胎用炭黑新产品

在近期举办的德国科隆轮胎技术博览会上，卡博特公司展示了2款PROPEL系列轮胎用炭黑新产品。这2款炭黑新产品专门用于轮胎胎面胶。Propel E7炭黑能够降低轮胎滚动阻力，提高车辆的燃油经济性，适用于公路用长途卡车轮胎和翻新轮胎胎面胶。Propel D11炭黑能够提高轮胎耐久性能，非常适用于短途卡车轮胎和工程机械轮胎胎面胶，也可用于对耐久性能要求较高的乘用车轮胎和轻型卡车轮胎胎面胶。

卡博特实验室测试结果表明，与公司Cabot Vulcan 7炭黑相比，Propel E7炭黑可使胎面胶的滞后损失（能量损失）降低15%，从而降低轮胎的滚动阻力。Propel D11炭黑旨在提高补强性能，改善轮胎胎面的抗切割、抗撕裂和耐磨性能，延长轮胎使用寿命。与Cabot Vulcan 10H超耐磨炭黑相比，Propel D11炭黑使天然橡胶胶料的耐磨性能提高10%。

朱永康